

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN A3  
ID 52

(11)Publication number : 2001-240979

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C23C 22/53

B05D 1/36

B05D 7/14

C23C 22/83

C23C 28/00

(21)Application number : 2000-053010

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 29.02.2000

(72)Inventor : SHIMAKURA TOSHIAKI  
SASAKI MOTOHIRO  
YAMAZOE KATSUYOSHI  
CHRISTIAN JUNG**(54) NON-CHROMATE SURFACE TREATING AGENT FOR PCM, PCM SURFACE TREATMENT METHOD AND TREATED PCM STEEL SHEET****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a non-chromate surface treating agent for PCM which is capable of imparting excellent workability and corrosion resistance to a PCM steel sheet and has excellent storage stability, a metallic surface treatment method of the PCM steel sheet using the same and a method for manufacturing the PCM steel sheet.

**SOLUTION:** This non-chromate surface treating agent for PCM contains (a) silane coupling agent and/or its hydrolysis condensate at 0.01 to 100 g/l, (b) water dispersible silica (solid content) at 0.05 to 100 g/l and (c) a zirconium compound as zirconium ions at 0.01 to 50 g/l and/or a titanium compound as titanium ions at 0.01 to 50 g/l in one liter of the metallic surface treating agent.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The non clo mate metal finishing agent for PCM characterized by using [ the (a) silane coupling agent and/or its hydrolysis condensate ] a 0.05 - 100 g/l (c) zirconium compound as zirconium ion for a 0.01 - 100 g/l(b) water-dispersion silica (solid content), and including them 0.01 to 50 g/l in metal finishing agent 11., using 0.01 - 50 g/l and/or a titanium compound as titanium ion.

[Claim 2] Furthermore, the non clo mate metal finishing agent for PCM according to claim 1 characterized by including 0.01 - 100 g/l for one or more sorts chosen from sulfide ion, thiosulfuric-acid ion, persulfate ion, and triazine thiol compounds.

[Claim 3] The metal finishing approach characterized by carrying out surface treatment of the metallic-coating steel plate by the metal finishing agent according to claim 1 or 2.

[Claim 4] The metal finishing approach according to claim 3 that a metallic-coating steel plate is a zinc system covering steel plate [claim 5] The manufacture approach of the PCM steel plate which carries out non chromium primer spreading and is characterized by subsequently applying topcoat after carrying out surface treatment of the metallic-coating steel plate by the metal finishing agent according to claim 1 or 2.

[Claim 6] The PCM steel plate obtained by the approach according to claim 5.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the precoat (henceforth PCM) steel plate for [ , such as a metallic material especially a galvanized steel sheet, an aluminum system galvanized steel sheet, and a tin system galvanized steel sheet, ] metallic-coating steel plates in this invention — public funds — it is related with the PCM steel plate manufactured by the manufacture approach list of the surface treatment approach of a group finishing agent and a PCM steel plate, and a PCM steel plate by this invention approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, chromium system finishing agents, such as chromate treatment and phosphoric-acid chromate treatment, are applied to the metal finishing agent, and current is widely used for it. However, use may be restricted especially in the future the toxicity which chromium has, and because of carcinogenic, considering the trend of atmospheric control in recent years. Then, development of the rustproofing agent which has corrosion resistance equivalent to a chromate treatment agent, without including chromium was desired. Artificers developed the rustproofing agent of a thiocarbonyl group content compound, phosphoric-acid ion, and the non chromium that contains a water-dispersion silica further to aqueous resin, as already shown in JP,11-29724,A. However, though it was regrettable, this system has inadequate storage stability, and the difficulty was in the corrosion resistance in a thin film a little. On the other hand about the silane coupling agent, the acid finishing agent which contains two kinds of silane coupling agents in JP,8-73775,A is indicated. However, this system is a system used for fingerprint-proof nature or the improvement in paint adhesion, and after it processes a surface of metal like this invention, it is completely insufficient for the purpose as which high corrosion resistance and workability are required of corrosion resistance. moreover, although the finishing agent for structural steelworks containing the silane coupling agent which has a drainage system emulsion and the specific functional group which reacts is indicated by JP,10-60315,A, a rust-proofer which the corrosion resistance demanded in this case comes out, has to a comparatively mild trial like a humidity cabinet test, and bears severe corrosion resistance like this invention is not compared in the point of corrosion resistance. From the above thing, development of a rustproofing agent which discovers corrosion resistance and processing adhesion with a thin film was desired.

[0003] The PCM steel plate which the rustproofing agent to be used is a non chromate treatment agent, and was manufactured also about the PCM steel plate on the other hand using the conventional chromate treatment agent, and a PCM steel plate which discovers the processing adhesion more than an EQC and corrosion resistance were desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention offers the non chromate metal finishing agent for PCM excellent in storage stability while it is suitable for a metal, especially galvanized steel sheets and can give workability and corrosion resistance excellent in the PCM steel plate excluding chromium.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The non clo mate metal finishing agent for PCM of this invention is characterized by using the (c) zirconium compound as zirconium ion for the (a) silane coupling agent and/or its hydrolysis condensate into metal finishing agent 11. by using 0.01 – 100 g/l and (b) water-dispersion silica (solid content) into 0.05 – 100 g/l, and containing 0.01 – 50 g/l by using 0.01 – 50 g/l and/or a titanium compound as titanium ion.

[0006] Moreover, the non clo mate metal finishing agent for PCM of this invention may contain 0.01 – 100 g/l for one or more sorts further chosen from sulfide ion, thiosulfuric-acid ion, persulfate ion, and triazine thiol compounds.

[0007] Furthermore, the metal finishing approach of this invention is the metal finishing approach of the PCM steel plate characterized by carrying out surface treatment of the metallic-coating steel plate by the metal finishing agent of one of the above, and is the the best for the surface treatment of a zinc system covering steel plate.

[0008] Moreover, the manufacture approach of the PCM steel plate of this invention is the manufacture approach of the PCM steel plate characterized by applying a non chromium primer and applying topcoat further, after carrying out surface treatment of the metallic-coating steel plate by the metal finishing agent of one of the above.

[0009] In addition, the PCM steel plate of this invention is a PCM steel plate manufactured by the above-mentioned manufacture approach.

[0010]

[Embodiment of the Invention] A silane coupling agent and/or its hydrolysis condensate are included in the metal finishing agent of this invention as a silane compound which is one of the indispensable components. The hydrolysis condensate of a silane coupling agent uses a silane coupling agent as a raw material, and means the oligomer of the silane coupling agent which carried out the hydrolysis polymerization.

[0011] Although there is especially no limit as the above-mentioned silane coupling agent which can be used by this invention, as a desirable thing for example, : which can mention the following — vinyl methoxysilane and vinyltrimethoxysilane — A vinyl ethoxy silane, vinyltriethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, an N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, N and N' bis[ - ] [3-(trimethoxysilyl) propyl] ethylenediamine, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyl triethoxysilane, N-[2-(vinylbenzylamino)ethyl]-3-aminopropyl trimethoxysilane.

[0012] Especially a desirable silane coupling agent is vinyl methoxysilane, vinyl ethoxy silane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, N, and N' bis[ - ] [3-(trimethoxysilyl) propyl] ethylenediamine. These silane coupling agents may use one kind independently, or may use two or more kinds together.

[0013] By this invention, the 0.01-100g /of the above-mentioned silane compounds is preferably contained by the concentration of 0.05-25g/l. l. in metal finishing agent 11. If the content of a silane compound becomes [l. ] in less than 0.01g /, the improvement effectiveness in adhesion with corrosion resistance and a non chromium rust-proofing coating agent runs short, and if 100 g/l is exceeded, the addition effectiveness will be saturated and it will become uneconomical.

[0014] The surface-of-metal finishing agent of this invention contains a water-dispersion silica as an indispensable component. Especially as this water-dispersion silica, although not limited, there are few impurities, such as sodium, and the spherical silica and chain-like silica which is a weak alkali system, and an aluminum qualification silica are desirable. As a spherical silica, colloidal silica, such as "the Snow tex N" and the "Snow tex UP" (all are Nissan Chemical Industries, Ltd. make), Fumed silica, such as "Aerosil" (product made from Japanese Aerosil), can be mentioned. As a chain-like silica silica gels, such as "the Snow tex PS" (Nissan Chemical

Industries, Ltd. make), — as an aluminum qualification silica, the silica gel of marketing, such as "ADERAITO AT-20A" (Asahi Denka Kogyo K.K. make), can be used further.

[0015] The above-mentioned water-dispersion silica is preferably contained by the concentration of 0.5 – 60 g/l 0.05 to 100 g/l by solid content in metal finishing agent 11. If the effectiveness of the corrosion-resistant improvement by less than 0.05 g/l in the content of a water-dispersion silica runs short and 100 g/l is exceeded, the corrosion-resistant improvement effectiveness will not be seen but the bath stability of a metal finishing agent will fall conversely.

[0016] In the metal finishing agent of this invention, a zirconium compound and/or a titanium compound are further contained as an indispensable component. As an example of a zirconium compound, carbonic acid zirconyl ammonium, a zircon hydrofluoric acid, zircon ammonium fluoride, a zircon potassium fluoride, a zircon sodium fluoride, zirconium acetylacetonato, a zirconium butoxide 1-butanol solution, zirconium n-propoxide, etc. are mentioned. As an example of a titanium compound, titanium hydrofluoric-acid, titanium ammonium fluoride, titanium oxalate potassium, titanium isopropoxide, titanic-acid isopropyl, titanium ethoxide, and titanium 2-ethyl-1-hexano RATO, titanic-acid tetra-isopropyl, titanic-acid tetra-n-butyl, a titanium potassium fluoride, a titanium sodium fluoride, etc. are mentioned. The above-mentioned compound may be used independently or may use two or more sorts together.

[0017] The above-mentioned zirconium compound and/or the titanium compound are contained by the concentration of 0.05–5g/l. preferably [l. ] 0.01–50g /as an amount of a zirconium or titanium in metal finishing agent 11. of this invention, respectively. If the content of the above-mentioned compound becomes less than 0.01 g/l, respectively, corrosion resistance will become inadequate, if 50 g/l is exceeded, the improvement effectiveness of processing adhesion will not be seen but bath stability will fall conversely.

[0018] In the metal finishing agent of this invention, corrosion resistance can be raised by adding one or more sorts for the compound chosen from the group of a sulfide, a thiosulfuric-acid compound, a persulfuric acid compound, and triazine thiol compounds further.

[0019] As a sulfide, a sodium sulfide, an ammonium sulfide, manganese sulphide, a molybdenum sulfide, an iron sulfide, sulfuration vanadium, etc. are mentioned as an example. As a thiosulfuric-acid compound, ammonium persulfate, sodium persulfate, potassium persulfate, etc. can be mentioned as an example as an example as a persulfuric acid compound with which ammonium thiosulfate, a sodium thiosulfate, potassium thiosulfate, etc. are mentioned.

[0020] As triazine thiol compounds, 2,4,6-trimercapto-S-triazine, 2-dibutylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, and 2,4,6-trimercapto-S-triazine-mono-Na salt, 2,4,6-trimercapto-S-triazine-3 Na salt, the 2-aniline -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-ARININO -4, 6-dimercapto-S-triazine-mono-Na salt, etc. can be mentioned as an example. These compounds may use one kind independently, or may use two or more kinds together.

[0021] The content of the above-mentioned compound in the metal finishing agent of this invention is preferably contained by the concentration of 0.1 – 10 g/l 0.01 to 100 g/l in metal finishing agent 11. of this invention as sulfide ion, thiosulfuric-acid ion, persulfate ion, and a triazine compound. If a content is less than 0.01 g/l, the corrosion resistance improvement effectiveness is not accepted and 100 g/l is exceeded, the corrosion resistance improvement effectiveness saturates and is uneconomical.

[0022] Moreover, the component of further others may be blended with the metal finishing agent of this invention. As such a component, a tannic acid or its salt, phytic acid or its salt, and aquosity resin can be mentioned. aquosity resin — carrying out — acrylic resin, urethane resin, an epoxy resin, an ethylene acrylic copolymer, phenol resin, polyester resin, polyacrylic acid, etc. can be used. Moreover, when using aquosity resin, the film formation nature is raised, and an organic solvent may be used in order to form a more uniform and smooth paint film.

[0023] The above-mentioned metal finishing agent of this invention is used as a finishing agent of metallic-coating steel plates, such as a zinc system galvanized steel sheet, an aluminum system galvanized steel sheet, and a tin system galvanized steel sheet. As the operation, i.e., surface treatment approach, of this finishing agent, you may be the approach of applying the above-mentioned metal finishing agent to a coated object, and drying a coated object after spreading, and may be the approach of heating a coated object beforehand, applying the metal finishing

agent of that account this invention of Gokami, using remaining heat, and drying.

[0024] the above-mentioned desiccation conditions — the above — in any case, it is 2 seconds – 5 minutes at room temperature – 250 degree C. If 250 degrees C is exceeded, adhesion and corrosion resistance will serve as a defect. It is made to dry for [ 5 seconds – ] 2 minutes at 40– 180 degrees C preferably.

[0025] As for the coverage of the above-mentioned metalizing agent, in the metal finishing approach of this invention, it is desirable that they are two or more 0.1 mg/m in desiccation coat coating weight. By less than two 0.1 mg/m, the rust-proofing force runs short of coat weight. Since it is uneconomical as a PCM paint substrate and inconvenient also to paint on the other hand if there is too much coat weight, it is 0.5 – 500 mg/m<sup>2</sup> more preferably. Furthermore, it is 1 – 250 mg/m<sup>2</sup> preferably.

[0026] In the metal finishing approach of this invention, especially the method of application of the above-mentioned metal finishing agent is not limited, but can be applied by the roll coat currently generally used, the shower coat, the spray, immersion, brush coating, etc. Moreover, the steel materials used as the object processed are the the best for processing of the metallic-coating steel plate for PCM, especially a galvanized steel sheet.

[0027] The manufacture approach of the PCM steel plate of this invention carries out metal finishing for a metallic-coating steel plate by the above-mentioned metal finishing agent, and are desiccation and the approach of subsequently applying topcoat for a non clo mate primer after spreading desiccation.

[0028] As the above-mentioned non clo mate primer, all the primers that do not use the rust preventive pigment of a clo mate system during combination of a primer can be used. A desirable primer has the desirable primer (V/P pigment primer) which used the vanadium acid system rust preventive pigment and the phosphoric-acid system rust preventive pigment.

[0029] As for the spreading thickness of the above-mentioned primer, it is desirable that it is 1– 20 micrometers in desiccation thickness. If it is less than 1 micrometer, and corrosion resistance will fall and 20 micrometers will be exceeded on the other hand, processing adhesion will fall. Metal skin temperature can make the baking desiccation conditions of the above-mentioned non clo mate primer 10 seconds – 5 minutes at 150–250 degrees C.

[0030] Moreover, it is not limited especially as the above-mentioned topcoat, but all the usual topcoats for PCM can be used.

[0031] Especially the method of application of the above-mentioned non clo mate primer and topcoat is not limited, but can use the roll coat generally used, a shower coat, an air spray, airless spray, immersion, etc.

[0032]

[Example] Although an example explains this invention to a detail more concretely hereafter, this invention is not limited to the following examples.

[0033] Add 1.5g of Sila-Ace S-330 (gamma-aminopropyl triethoxysilane; Chisso Corp. make) to 1l. of example 1 pure water, and it agitates for 5 minutes at a room temperature. 0.5g (water-dispersion silica; Nissan Chemical Industries, Ltd. make) of Snow tex N is added. Subsequently, churning during 5 minutes, Furthermore, JIRUKOZORU AC-7 (carbonic acid zirconyl ammonium; first rare element company make) was agitated for addition 5 minutes so that it might be set to 0.02g with zirconium ion, and the non clo mate metal finishing agent for PCM was obtained. The obtained metal finishing agent is degreased with an alkali cleaner (surfboard cleaner 155; Nippon Paint Co., Ltd. make). It applies so that it may become the dry commercial melting galvanized steel sheet (Japanese test panel company make; 70x150x0.4mm) by bar coating-machine #3 and may become 20 mg/m<sup>2</sup> by desiccation coat weight. With the metal skin temperature of 60 degrees C, the non chromium primer of V/P pigment content after desiccation was applied so that desiccation thickness might be set to 5 micrometers by bar coating-machine #16, and it dried with the metal skin temperature of 215 degrees C. Furthermore, as topcoat, applied the flexible coat 1060 (polyester system top coat; Nippon Paint Co., Ltd. make) so that desiccation thickness might be set to 15 micrometers by bar coating-machine #36, and it was made to dry with the metal skin temperature of 230 degrees C, and the test panel was obtained. The bending adhesion of the obtained test panel, corrosion resistance, coin scratch nature, and bath stability

of a metal finishing agent were performed according to the following evaluation approach, and the result was indicated to Table 1.

[0034] The metal finishing agent was adjusted like the example 1 except having changed, as examples 2-6, the example 1 of a comparison, 2 silane coupling agents, a water-dispersion silica, and the class and concentration of a zirconium compound were indicated to Table 1, respectively. Evaluation of creation, these test panels, and a metal finishing bath was performed for the test panel like the example 1 using these metal finishing agents. The obtained result was indicated to Table 1.

[0035] It replaced with the example of comparison 3 metal-finishing agent, and the result obtained by performing creation and evaluation in the test panel was indicated to Table 1 like the example 1 except having used having applied and dried so that chromium coating weight might serve as 20 mg/m<sup>2</sup> in a commercial spreading mold chromate treatment agent (resin content type), and a clo mate content primer (strontium chromate pigment content primer).

[0036]

[Table 1]

	No.	カップリング剤種類		シリカ種類		Zr化合物種類		プライマー種	折り曲げ密着		耐食性		コインスクラッチ性	溶安定性
		種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l		一次	二次	カット部	端面		
実施例	1	1	1.5	1	0.5	1	0.02	ノンクロメート	5	5	5	5	4	○
	2	2	2.5	1	1	1	0.5	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
	3	2	10	1	0.07	1	4	ノンクロメート	5	5	5	4	5	○
	4	2	0.02	1	90	2	1	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
	5	1	90	1	3	2	0.1	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
	6	3	5	2	0.5	3	10	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
比較例	1	2	200	1	200	2	100	ノンクロメート	1	1	4	3	2	×
	2	1	0.005	1	0.03	2	0.005	ノンクロメート	2	1	2	2	1	○
	3	塗布型クロメート処理剤						クロメート	2	5	4	3	4	—

[0037] The metal finishing agent was prepared like the example 1 except having changed, as the class and concentration of an example 7 - 12 silane coupling agents, a water-dispersion silica, a zirconium compound, and a sulfur content compound were indicated to Table 2. Using these metal finishing agents, except having changed the test panel into production and having changed the salt fog time amount of a corrosion resistance test for these test panels like the example 1, in 500 hours, the same evaluation as an example 1 was performed, and the obtained result was indicated to Table 2.

[0038]

[Table 2]

No.	カップリング剤種類		シリカ種類		Zr化合物種類		溶媒化合物		プライマー種	折り曲げ回数		耐食性		コインスクラッチ性	溶安定性
	種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l		一次	二次	カット部	端面		
7	1	2.5	1	25	2	0.5	1	0.02	ソノクロメート	5	5	5	5	5	○
8	2	25	1	5	1	5	2	75	ソノクロメート	5	5	5	5	5	○
9	1	50	1	0.1	2	0.1	4	1	ソノクロメート	5	5	5	5	5	○
10	2	5	1	1	1	0.2	3	5	ソノクロメート	5	5	5	5	5	○
11	1	1.5	2	0.5	4	5	3	2.5	ソノクロメート	5	5	5	5	5	○
12	2	2.5	1	1.5	5	0.5	3	1.5	ソノクロメート	5	5	5	5	5	○
13	2	1.5	1	2.5	1+5	0.5+0.5	3	5	ソノクロメート	5	5	5	5	5	○

実施例

[0039] In addition, the silane coupling agent used in the above-mentioned tables 1 and 2, a water-dispersion silica, a zirconium compound, a titanium compound, and a sulfur content compound are the following commercial items.

[Silane coupling agent]

- 1: Sila-Ace S-330 (gamma-aminopropyl triethoxysilane; Chisso Corp. make)
- 2: Sila-Ace S0-510 (gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane; Chisso Corp. make)
- 3: Sila-Ace S810 (gamma-mercapto propyltrimethoxysilane; Chisso Corp. make)
- 4: Sila-Ace S-340 (N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(TORIE ibis silyl)-1-propane amine; the Chisso company make), [water-dispersion silica]

- 1: Snow tex N (Nissan Chemical Industries, Ltd. make)
- 2: Snow tex O (Nissan Chemical Industries, Ltd. make)

[Zirconium compound]

- 1: JIRUKOZORU AC-7 (carbonic acid zirconyl ammonium; first rare element company make)
- 2: Zircon ammonium fluoride (reagent)
- 3: Zircon hydrofluoric acid (reagent)



4: Titanium hydrofluoric acid (reagent)  
 5: Titanium ammonium fluoride (reagent)  
 [Sulfur compound]

1: Ammonium sulfide (reagent)  
 2: Ammonium persulfate (reagent)  
 3: Ammonium thiosulfate (reagent)

4: Triazine thiol (Santee oar N-1; Sankyo Kasei Co., Ltd. make)

[0040] The <evaluation approach> In the above-mentioned examples 1-13 and the examples 1-3 of a comparison, evaluation of bending adhesion, corrosion resistance, coin scratch nature, and bath stability was performed based on the following approaches and valuation bases.

[0041] 180-degree bending processing (OTT processing) of the test panel was carried out under the environment of 20 degrees C of bending adhesion (primary adhesion), without inserting a SU \*\*-sir in between, tape exfoliation of the bending processing section was carried out 3 times, the exfoliation degree was observed with the magnifier 20 times, and the following criteria estimated. five point: — crack-less four point: — the whole processing section surface — crack 3 point: — a stripped plane product — 20%, with following 2 point [ of the processing section ]: — a stripped plane product — 20% or more of the processing section, and a less than 80% one-point:stripped plane product — 80% or more of the processing section [0042] (Secondary adhesion) It was processed by having bent like the primary adherence test, and the same criteria estimated what left the test panel indoors after 2-hour immersion in the boiling water for 24 hours.

[0043] A cross cut is put into a corrosion-resistant (cut section) test panel, and it is JIS Z 2317. The blister width of face of cut section one side after 360 hours (examples 1-6, examples 1-3 of a comparison) and a 500-hour (examples 7-13) trial was measured, and the following criteria estimated the based salt spray test.

Five points: Swell and, for 1mm or more and less than 3mm two-point:blister width of face, 3mm or more and less than 5mm one-point:blister width of face are [ width of face / 0mm four point:blister width of face / 3less than per mm:blister width of face ] 5mm or more [0044]. (End face) The same criteria as the cut section estimated the blister width of face from the upper weld flash end face after performing the salt spray test based on JIS Z 2317 for a test panel for 360 hours.

[0045] The following criteria estimated the part which attached the scratch blemish by 1kg of loads with the coin scratch nature coin scratch circuit tester.

five point: — the exposure product of a primer has no exposure of a base less than 10% — the exposure product of a 4 point:primer at 10% or more and less than 70% Base exposure-less 3 points: For the exposure product of 70% or more and a less than [ base exposure product 30% ] 2 point:primer, 70% or more, 30% or more of base exposure products, and the exposure product of a less than [ 70% ] 1 point:primer are [ the exposure product of a primer ] 70% or more and 70% or more of base exposure products [0046]. The gelation after storing bath stability metal finishing liquid in a 40-degree C incubator for 30 days, and the condition of precipitate were observed, and it evaluated in accordance with the following criteria.

O : [0047] in which x:gelation in which gelation and precipitate are not accepted, or precipitate is accepted As shown in Tables 1 and 2, the non chromate treatment PCM steel plate which the metalizing agent of this invention excels [ steel plate ] in storage stability, and was manufactured by this invention approach showed the processing adhesion and corrosion resistance which excelled more than the chromate treatment PCM steel plate and the EQC.

[0048]

[Effect of the Invention] The non clo mate metal finishing agent for PCM of this invention contains silane coupling agent and/or its hydrolysis condensate, water-dispersion silica, and zirconium compound/and a titanium compound. This metal finishing agent is excellent in storage stability while it is suitable for a metal, especially galvanized steel sheets and can give workability and corrosion resistance excellent in the PCM steel plate excluding chromium.

[0049] Moreover, the corrosion resistance superior to the PCM steel plate using the conventional clo mate content rustproofing agent and the workability more than equivalent was able to be given by using this metal finishing agent for the manufacture approach of a non clo

mate PCM steel plate.

[0050] When the metal finishing agent of this invention contains a silane coupling agent, as for this, the reactant part of a silane coupling agent is considered that corrosion resistance is excellent in combining with organic coating of a non clo mate primer with which it joins to a coated object surface of metal together strongly by meta-siloxane association, and the organic nature part of a hydrophobic group is applied on it strongly, and raising adhesion. Moreover, it is thought that a water-dispersion silica is raising organic coating of a primer with which the silanol group which exists in a silica front face is applied on it, and the adhesion of a surface of metal while it discovers barrier nature to a corrosive ion or moisture and carries out corrosion control, when a silica particle adsorbs and arranges on a coated object front face. Zirconium ion is considered to raise corrosion resistance, adhesion, and also coin scratch nature by a zirconium's serving as a cross linking agent of the primer applied on it, and raising the crosslinking density of organic coating, while raising corrosion resistance by forming the coat of a zirconium dioxide in a surface of metal. Moreover, it is thought that a sulfur content compound raises corrosion resistance by passivating a surface of metal.

[0051] Since the PCM steel plate obtained by this invention has the outstanding workability and corrosion resistance, it can be widely used for industrial products, such as home electronics, a computer related equipment, building materials, and an automobile.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240979

(P2001-240979A)

AB

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 3 C 22/53		C 2 3 C 22/53	4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36	Z 4 K 0 2 6
7/14		7/14	J 4 K 0 4 4
C 2 3 C 22/83		C 2 3 C 22/83	
28/00		28/00	C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-53010 (P2000-53010)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 島倉 俊明

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社内

(72) 発明者 佐々木 基寛

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社内

(72) 発明者 山添 勝芳

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 PCM用ノンクロメート金属表面処理剤、PCM表面処理方法および処理されたPCM鋼板

(57) 【要約】

【課題】 PCM鋼板に優れた加工性と耐食性を付与することができるとともに、貯蔵安定性に優れたPCM用ノンクロメート金属表面処理剤と、それを用いたPCM鋼板の金属表面処理方法およびPCM鋼板の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属表面処理剤1リットル中に、

(a) シランカップリング剤および/またはその加水分解縮合物を0.01~100g/l

(b) 水分散性シリカ(固形分)を0.05~100g/l

(c) ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして0.01~50g/lおよび/またはチタニウム化合物をチタニウムイオンとして0.01~50g/l含むことを特徴とするPCM用ノンクロメート金属表面処理剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属表面処理剤 1 リットル中に、

(a) シランカップリング剤および／またはその加水分解縮合物を 0.01～100 g/l

(b) 水分散性シリカ（固形分）を 0.05～100 g/l

(c) ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして 0.01～50 g/l および／またはチタニウム化合物をチタニウムイオンとして 0.01～50 g/l 含むことを特徴とする PCM 用ノンクロメート金属表面処理剤。

【請求項 2】更に硫化物イオン、チオ硫酸イオン、過硫酸イオン、トリアジンチオール化合物から選ばれる 1 種以上を 0.01～100 g/l を含むことを特徴とする請求項 1 記載の PCM 用ノンクロメート金属表面処理剤。

【請求項 3】請求項 1 または 2 に記載の金属表面処理剤で金属被覆鋼板を表面処理することを特徴とする金属表面処理方法。

【請求項 4】金属被覆鋼板が亜鉛系被覆鋼板である請求項 3 に記載の金属表面処理方法

【請求項 5】請求項 1 または 2 に記載の金属表面処理剤で金属被覆鋼板を表面処理した後、ノンクロムプライマー塗布し、次いでトップコートを塗布することを特徴とする PCM 鋼板の製造方法。

【請求項 6】請求項 5 に記載の方法で得られる PCM 鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属材料、特に亜鉛メッキ鋼板、アルミ系メッキ鋼板、錫系メッキ鋼板等の金属被覆鋼板用のプレコート（以下、PCM という）鋼板用金属表面処理剤、PCM 鋼板の表面処理方法および PCM 鋼板の製造方法並びに本発明方法で製造された PCM 鋼板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、金属の表面処理剤には、クロメート処理やリン酸クロメート処理等のクロム系表面処理剤が適用されてきており、現在でも広く使用されている。しかし、近年の環境規制の動向からすると、クロムの有する毒性、特に発ガン性のために将来的に使用が制限される可能性がある。そこでクロムを含まずにクロメート処理剤と同等の耐食性を有する防錆処理剤の開発が望まれていた。発明者らは既に特開平 11-29724 号公報に示したように、水性樹脂にチオカルボニル基含有化合物とリン酸イオン、更に水分散性シリカを含有するノンクロムの防錆処理剤を開発した。しかし、残念ながらこの系は貯蔵安定性が不十分であり、また薄膜での耐食性にやや難点があった。一方シランカップリング剤については、特開平 8-73775 号公報に 2 種類のシラン

カップリング剤を含む酸性表面処理剤が開示されている。

しかしこの系は、耐指紋性や塗装密着性向上に利用される系であり、本発明のように金属表面を処理した後高い耐食性と加工性が要求されるような目的には全く耐食性が不足している。また、特開平 10-60315 号公報には、水系エマルジョンと反応する特定官能基を有するシランカップリング剤を含有する鋼構造物用表面処理剤が開示されているが、この場合要求されている耐食性は湿潤試験のように比較的マイルドな試験に対してであり、本発明のような過酷な耐食性に耐えるような防錆剤とは、耐食性という点において比較にならない。以上のことから、薄膜で耐食性と加工密着性を発現するような防錆処理剤の開発が望まれていた。

【0003】一方、PCM 鋼板についても、使用する防錆処理剤がノンクロメート処理剤であり、且つ従来のクロメート処理剤を用いて製造された PCM 鋼板と同等以上の加工密着性、耐食性を発現するような PCM 鋼板が望まれていた。

## 【0004】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属、特に亜鉛メッキ鋼板用に好適であり、クロムを含まず、PCM 鋼板に優れた加工性と耐食性を付与することができるとともに、貯蔵安定性に優れた PCM 用ノンクロメート金属表面処理剤を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の PCM 用ノンクロメート金属表面処理剤は、金属表面処理剤 1 リットル中に、(a) シランカップリング剤および／またはその加水分解縮合物を 0.01～100 g/l、(b) 水分散性シリカ（固形分）を 0.05～100 g/l、(c) ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして 0.01～50 g/l および／またはチタニウム化合物をチタニウムイオンとして 0.01～50 g/l を含有することを特徴とするものである。

【0006】また、本発明の PCM 用ノンクロメート金属表面処理剤は、更に硫化物イオン、チオ硫酸イオン、過硫酸イオン、トリアジンチオール化合物から選ばれる 1 種以上を 0.01～100 g/l を含んでいてよい。

【0007】更に、本発明の金属表面処理方法は、上記いずれかの金属表面処理剤で金属被覆鋼板を表面処理することを特徴とする PCM 鋼板の金属表面処理方法であり、亜鉛系被覆鋼板の表面処理に最適である。

【0008】また、本発明の PCM 鋼板の製造方法は、上記いずれかの金属表面処理剤で金属被覆鋼板を表面処理した後、ノンクロムプライマーを塗布し、さらにトップコートを塗布することを特徴とする PCM 鋼板の製造方法である。

【0009】加えて、本発明の PCM 鋼板は、上記の製造方法で製造された PCM 鋼板である。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の金属表面処理剤には、必須成分の1つであるシラン化合物として、シランカップリング剤および/またはその加水分解縮合物を含んでいる。シランカップリング剤の加水分解縮合物とは、シランカップリング剤を原料とし、加水分解重合させたシランカップリング剤のオリゴマーのことをいう。

【0011】本発明で使用する上記のシランカップリング剤としては特に制限はないが、好ましいものとしては、例えば以下のものを挙げることができる：ビニルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン。

【0012】特に好ましいシランカップリング剤は、ビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンである。これらシランカップリング剤は1種類を単独で使用してもよいし、または2種類以上を併用してもよい。

【0013】本発明では、上記シラン化合物は、金属表面処理剤1リットル中に0.01~100g/l、好ましくは0.05~25g/lの濃度で含まれている。シラン化合物の含有量が0.01g/l未満になると耐食性、ノンクロム防錆コーティング剤との密着性向上効果が不足し、100g/lを越えると添加効果が飽和し不経済となる。

【0014】本発明の金属表面表面処理剤は水分散性シ

リカを必須成分として含有する。この水分散性シリカとしては、特に限定されないが、ナトリウム等の不純物が少なく、弱アルカリ系である、球状シリカ、鎖状シリカ、アルミ修飾シリカが好ましい。球状シリカとしては、「スノーテックスN」、「スノーテックスUP」（いずれも日産化学工業社製）等のコロイダルシリカや、「アエロジル」（日本アエロジル社製）等のヒュームドシリカを挙げることができ、鎖状シリカとしては、「スノーテックスPS」（日産化学工業社製）等のシリカゲル、更にアルミ修飾シリカとしては、「アデライトAT-20A」（旭電化工業社製）等の市販のシリカゲルを用いることができる。

【0015】上記水分散性シリカは、金属表面処理剤1リットル中に固形分で0.05~100g/l好ましくは、0.5~60g/lの濃度で含まれている。水分散性シリカの含有量が0.05g/l未満では、耐食性向上の効果が不足し、100g/lを越えると耐食性向上効果が見られず、逆に金属表面処理剤の浴安定性が低下する。

【0016】本発明の金属表面処理剤には、更にジルコニウム化合物および/またはチタニウム化合物を必須成分として含有する。ジルコニウム化合物の例としては、炭酸ジルコニルアンモニウム、ジルコンフッ化水素酸、ジルコンフッ化アンモニウム、ジルコンフッ化カリウム、ジルコンフッ化ナトリウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムn-プロポキシド等が挙げられる。チタニウム化合物の例としては、チタンフッ化水素酸、チタンフッ化アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、チタンイソプロポキシド、チタン酸イソプロピル、チタンエトキシド、チタン2-エチル-1-ヘキサノレート、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラn-ブチル、チタンフッ化カリウム、チタンフッ化ナトリウム等が挙げられる。上記化合物は単独で使用してもよいし、または2種以上を併用してもよい。

【0017】上記ジルコニウム化合物および/またはチタニウム化合物は、本発明の金属表面処理剤1リットル中に、ジルコニウムまたはチタニウムの量として、それぞれ0.01~50g/l好ましくは、0.05~5g/lの濃度で含まれている。上記化合物の含有量がそれぞれ0.01g/l未満になると耐食性が不十分となり、50g/lを越えると加工密着性の向上効果が見られず、逆に浴安定性が低下する。

【0018】本発明の金属表面処理剤には、硫化物、チオ硫酸化合物、過硫酸化合物、トリアジンチオール化合物の群から選ばれる化合物を1種以上を更に添加することにより、耐食性を向上させることができる。

【0019】硫化物としては、例として、硫化ナトリウム、硫化アンモニウム、硫化マンガン、硫化モリブデン、硫化鉄、硫化バナジウム等が挙げられる。チオ硫酸

化合物としては、例として、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、等が挙げられる。過硫酸化合物としては、例として、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等を挙げられる。

【0020】トリアジンチオール化合物としては、例として、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン-モノNa塩、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン-3Na塩、2-アニリン-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-アリニノ-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジン-モノNa塩等を挙げることができる。これらの化合物は1種類を単独で使用してもよいし、または2種類以上を併用してもよい。

【0021】本発明の金属表面処理剤における、上記化合物の含有量は、硫化物イオン、チオ硫酸イオン、過硫酸イオンおよびトリアジン化合物として、本発明の金属表面処理剤1リットル中に0.01~100g/l、好ましくは0.1~10g/lの濃度で含有する。含有量が0.01g/l未満であれば、耐食性の向上効果が認められず、また100g/lを越えると耐食性の向上効果が飽和し不経済である。

【0022】また、本発明の金属表面処理剤には、更に他の成分が配合されてもよい。このような成分としては例えば、タンニン酸またはその塩、フィチン酸またはその塩、および水性樹脂を挙げることができる。水性樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エチレンアクリル共重合体、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸等を用いることができる。また水性樹脂を用いるときには、その造膜性を向上させ、より均一で平滑な塗膜を形成するために有機溶剤を用いてもよい。

【0023】本発明の上記金属表面処理剤は、亜鉛系メッキ鋼板、アルミ系メッキ鋼板、錫系メッキ鋼板等の金属被覆鋼板の表面処理剤として使用される。この表面処理剤の使用法、すなわち表面処理方法としては、上記金属表面処理剤を被塗物に塗布し、塗布後に被塗物を乾燥させる方法であってもよく、あらかじめ被塗物を加熱しその後上記本発明の金属表面処理剤を塗布し余熱を利用し乾燥させる方法であってもよい。

【0024】上記の乾燥条件は、上記いずれの場合でも、室温~250℃で2秒~5分とすることができる。250℃を越えると密着性や耐食性が不良となる。好ましくは40~180℃で5秒~2分間乾燥させる。

【0025】本発明の金属表面処理方法において、上記金属表面処理剤の塗布量は、乾燥皮膜付着量で0.1mg/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。皮膜重量が0.1mg/m<sup>2</sup>未満では防錆力が不足する。一方皮膜重量が多すぎるとPCM塗装下地としては不経済であり、塗装にも

不都合であるので、より好ましくは0.5~500mg/m<sup>2</sup>である。更に好ましくは1~250mg/m<sup>2</sup>である。

【0026】本発明の金属表面処理方法において、上記金属表面処理剤の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されているロールコート、シャワーコート、スプレー、浸漬、刷毛塗り等によって塗布することができる。また、処理される対象となる鋼材は、PCM用の金属被覆鋼板、特に亜鉛メッキ鋼板の処理に最適である。

【0027】本発明のPCM鋼板の製造方法は、金属被覆鋼板を、上記金属表面処理剤で金属表面処理を実施し、乾燥、次いでノンクロメートプライマーを塗布乾燥後、トップコートを塗布する方法である。

【0028】上記ノンクロメートプライマーとしては、プライマーの配合中にクロメート系の防錆顔料を使用しないプライマー全てが使用できる。好ましいプライマーはバナジン酸系防錆顔料とリン酸系防錆顔料とを用いたプライマー(V/P顔料プライマー)が好ましい。

【0029】上記プライマーの塗布膜厚は乾燥膜厚で1~20μmであることが好ましい。1μm未満であれば耐食性が低下し、一方20μmを越えると加工密着性が低下する。上記ノンクロメートプライマーの焼き付け乾燥条件は、金属表面温度が150~250℃で10秒~5分とすることができる。

【0030】また、上記トップコートとしては特に限定されず、通常のPCM用トップコート全てを用いることができる。

【0031】上記ノンクロメートプライマーおよびトップコートの塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、シャワーコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬等を利用することができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的にかつ詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0033】実施例1

純水1リットルにサイラエースS-330(γ-アミノプロピルトリエトキシシラン; チッソ社製)を1.5g添加して室温で5分間攪拌し、ついでスノーテックスN(水分散性シリカ; 日産化学工業社製)を0.5g添加し5分間攪拌、更にジルコゾールAC-7(炭酸ジルコニルアンモニウム; 第一稀元素社製)をジルコニウムイオンで0.02gになるように添加5分間攪拌してPCM用ノンクロメート金属表面処理剤を得た。得られた金属表面処理剤をアルカリクリーナー(サーフクリーナー155; 日本ペイント社製)で脱脂し、乾燥した市販の溶融亜鉛メッキ鋼板(日本テストパネル社製; 70×150×0.4mm)にバーコーター#3で乾燥皮膜重量で20mg/m<sup>2</sup>になるように塗布、金属表面温度60℃で乾燥後、V/P顔料含有のノンクロムプライマーを

バーコーター#16で乾燥膜厚が5 $\mu$ mになるように塗布し、金属表面温度215℃で乾燥した。更にトップコートとしてフレキコート1060（ポリエステル系上塗り塗料：日本ペイント社製）をバーコーター#36で乾燥膜厚が15 $\mu$ mとなるように塗布し、金属表面温度230℃で乾燥させて試験板を得た。得られた試験板の折り曲げ密着性、耐食性、コインスクラッチ性、および金属表面処理剤の浴安定性を下記の評価方法にしたがって行い、その結果を表1に記載した。

【0034】実施例2～6、比較例1、2

シランカップリング剤、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物の種類と濃度をそれぞれ表1に記載したように変更した以外は、実施例1と同様にして、金属表面処理剤を調整した。これらの金属表面処理剤を用いて、実施例\*

\*1と同様にして試験板を作成、これらの試験板および金属表面処理剤の評価を行った。得られた結果を表1に記載した。

【0035】比較例3

金属表面処理剤に代えて、市販の塗布型クロメート処理剤（樹脂含有タイプ）をクロム付着量が20mg/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥したことおよびクロメート含有プライマー（ストロンチウムクロメート顔料含有プライマー）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作成および評価を行い、得られた結果を表1に記載した。

【0036】

【表1】

	No.	カップリング剤種類		シリカ種類		Zr化合物種類		プライマー種	折り曲げ密着		耐食性		コインスクラッチ性	浴安定性
		種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l		一次	二次	カット部	端面		
実施例	1	1	1.5	1	0.5	1	0.02	ノンクロメート	5	5	5	5	4	○
	2	2	2.5	1	1	1	0.5	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
	3	2	10	1	0.07	1	4	ノンクロメート	5	5	5	4	5	○
	4	2	0.02	1	80	2	1	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
	5	1	90	1	3	2	0.1	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
	6	3	5	2	0.5	3	10	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
比較例	1	2	200	1	200	2	100	ノンクロメート	1	1	4	3	2	×
	2	1	0.005	1	0.03	2	0.005	ノンクロメート	2	1	2	2	1	○
	3	塗布型クロメート処理剤						クロメート	2	5	4	3	4	—

【0037】実施例7～12

シランカップリング剤、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物、硫黄含有化合物の種類と濃度を表2に記載したように変更した以外は、実施例1と同様にして、金属表面処理剤を調製した。これらの金属表面処理剤を用いて、実施例1と同様にして試験板を作製、これらの試験板を耐食性試験の塩水噴霧時間を500時間に変更した以外は、実施例1と同様の評価を行い、得られた結果を表2に記載した。

【0038】

【表2】

No.	カップリング剤種類	シリカ種類	Zr化合物種類		硫黄化合物種類		プライマー種	折り曲げ密着		耐食性		コインスクラッチ性	浴安定性
			種類	g/l	種類	g/l							
7	1	2.5	1	25	2	0.5	1	0.02	1	5	5	5	○
8	2	25	1	5	1	5	2	75	2	5	5	5	○
9	1	50	1	0.1	2	0.1	4	1	4	5	5	5	○
10	2	5	1	1	1	0.2	3	3	3	5	5	5	○
11	1	1.5	2	0.5	4	5	3	2.5	3	5	5	5	○
12	2	2.5	1	1.5	5	0.5	3	1.5	3	5	5	5	○
13	2	1.5	1	2.5	1+5	0.5+0.5	3	5	3	5	5	5	○

【0039】なお、上記表1および2において使用したシランカップリング剤、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物、チタニウム化合物、硫黄含有化合物は次の市販品である。

【シランカップリング剤】

- 1: サイラエースS-330 (γ-アミノプロピルトリエトキシシラン; チッソ社製)
- 2: サイラエースS0-510 (γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン; チッソ社製)
- 3: サイラエースS810 (γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン; チッソ社製)
- 4: サイラエースS-340 (N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン; チッソ社製)

【水分散性シリカ】

- 1: スノーテックスN (日産化学工業社製)
- 2: スノーテックスO (日産化学工業社製)

【ジルコニウム化合物】

- 1: ジルコゾールAC-7 (炭酸ジルコニルアンモニウム; 第一稀元素社製)
- 2: ジルコンフッ化アンモニウム (試薬)
- 3: ジルコン弗化水素酸 (試薬)
- 4: チタンフッ化水素酸 (試薬)
- 5: チタンフッ化アンモニウム (試薬)

【硫黄化合物】

- 1: 硫化アンモニウム (試薬)
- 2: 過硫酸アンモニウム (試薬)
- 3: チオ硫酸アンモニウム (試薬)
- 4: トリアジンチオール (サンチオールN-1; 三協化成社製)

【0040】〈評価方法〉上記実施例1~13および比較例1~3において、折り曲げ密着性、耐食性、コインスクラッチ性および浴安定性の評価は以下の方法および

【0041】折り曲げ密着性

(一次密着性) 20℃の環境下で試験板をスペーサーを間に挟まずに180°折り曲げ加工(OTT加工)し、折り曲げ加工部を3回テープ剥離して、剥離度合いを20倍ルーペで観察し、下記の基準で評価した。

5点: クラックなし

4点: 加工部全面にクラック

3点: 剥離面積が加工部の20%未満

2点: 剥離面積が加工部の20%以上、80%未満

1点: 剥離面積が加工部の80%以上

【0042】(二次密着性) 試験板を沸騰水に2時間浸漬後、24時間室内に放置したものについて、一次密着試験と同様に折り曲げ加工をし、同一基準で評価した。

【0043】耐食性

(カット部) 試験板にクロスカットを入れ、JIS Z 2317に基づく塩水噴霧試験を360時間(実施例1~6、比較例1~3)および500時間(実施例7~13)試験後のカット部片側のふくれ幅を測定し、下記の基準で評価した。

5点: ふくれ幅が0mm

4点: ふくれ幅が1mm未満

3点: ふくれ幅が1mm以上、3mm未満

2点: ふくれ幅が3mm以上、5mm未満

1点: ふくれ幅が5mm以上

【0044】(端面) 試験板をJIS Z 2317に基づく塩水噴霧試験を360時間行った後の上バリ端面からのふくれ幅を、カット部と同一基準で評価した。

【0045】コインスクラッチ性

コインスクラッチテスターで荷重1Kgでスクラッチ傷を付けた部分を、下記の基準で評価した。



5点：プライマーの露出面積が10%未満、素地の露出面積なし

4点：プライマーの露出面積が10%以上、70%未満で、素地露出面積なし

3点：プライマーの露出面積が70%以上、素地露出面積30%未満

2点：プライマーの露出面積が70%以上、素地露出面積30%以上、70%未満

1点：プライマーの露出面積が70%以上、素地露出面積70%以上

#### 【0046】浴安定性

金属表面処理液を40℃のインキュベーターに30日間貯蔵した後のゲル化、沈殿の状態を観察し、次の基準に従って評価した。

○：ゲル化および沈殿が認められない

×：ゲル化または沈殿が認められる

【0047】表1および2に示すように、本発明の金属処理剤は貯蔵安定性に優れており、且つ本発明方法により製造されたノンクロメート処理PCM鋼板は、クロメート処理PCM鋼板と同等以上の優れた加工密着性と耐食性を示した。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明のPCM用ノンクロメート金属表面処理剤は、シランカップリング剤および／またはその加水分解縮合物、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物／およびチタニウム化合物を含有している。この金属表面処理剤は、金属、特に亜鉛メッキ鋼板用に好適であり、クロムを含まず、PCM鋼板に優れた加工性と耐食性を付与することができるとともに、貯蔵安定性に優れ\*

＊ている。

【0049】また、この金属表面処理剤をノンクロメートPCM鋼板の製造方法に用いることにより、従来のクロメート含有防錆処理剤を用いたPCM鋼板と同等以上の加工性とより優れた耐食性とを付与することができた。

【0050】これは、本発明の金属表面処理剤がシランカップリング剤を含むことにより、シランカップリング剤の反応性部分がメタシロキサン結合により被塗物金属表面に強く結合し、疎水基の有機性部分が、その上に塗布されるノンクロメートプライマーの有機被膜と強く結合し密着性を高めることで耐食性が優れているものと考えられる。また水分散性シリカは、被塗物表面にシリカ粒子が吸着して配列することにより、腐食性イオンや水分に対しバリアー性を発現して腐食抑制するとともに、シリカ表面に存在するシラノール基がその上に塗布されるプライマーの有機被膜と金属表面の密着性を高めていると考えられる。ジルコニウムイオンについては、金属表面に酸化ジルコニウムの被膜を形成することにより耐食性を高めるとともに、ジルコニウムがその上に塗布されるプライマーの架橋剤となって有機被膜の架橋密度を高めることにより、耐食性や密着性、更にコインスクリッチ性を高めると考えられる。また硫黄含有化合物は、金属表面を不動態化することにより耐食性を高めると考えられる。

【0051】本発明により得られたPCM鋼板は、優れた加工性と耐食性とを有しているため、家電製品、コンピュータ関連機器、建材、自動車等の工業製品に広く用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 クリスチャン・ユング  
ドイツ連邦共和国96173オーバーハイド・  
ブファラー・ショーバー・リング4

Fターム(参考) 4D075 AE03 DB01 DB02 DB05 DB07  
DC10 EB01 EC03 EC10 EC45  
4K026 AA02 AA07 AA13 AA22 BA01  
BA12 BB06 BB08 BB10 CA16  
CA18 CA33 CA37 CA41 EB08  
4K044 AA02 AB02 BA10 BA11 BA14  
BA21 BB03 BB05 BC02 BC04  
CA11 CA16 CA53 CA62